

# Carbonatación Acelerada de Cenizas de Incineradora para su Valorización y Captura de CO<sub>2</sub>

/ FIDEL GRANDIA (1,\*), FREDERIC CLARENS (2), SANDRA MECA (2), JOAN DE PABLO (2,3), LARA DURO (1)

(1) Amphos 21 Consulting S.L. Passeig Garcia-Fària 49-51. 08019 Barcelona (España)

(2) Departamento de Tecnología Ambiental. CTM Centre Tecnològic de Manresa Avinguda Bases de Manresa 1. 08242 Manresa (España)

(3) Departamento de Ingeniería Química. Universitat Politècnica de Catalunya. Campus Diagonal Sud. Edifici H. Av. Diagonal 647. 08028 Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN.

La carbonatación acelerada es una tecnología favorable para el tratamiento y la gestión de residuos alcalinos ya que mejora sus propiedades químicas y permite valorizarlos para nuevos usos industriales. El principal efecto es la encapsulación de ciertos metales altamente móviles en condiciones alcalinas, lo que facilita su re-uso o, en su defecto, la deposición en vertederos no especiales. Además, la utilización de CO<sub>2</sub> producido en industrias cercanas a las plantas de generación de estos residuos puede contribuir a la reducción de emisiones de este gas de efecto invernadero a escala local.

Las cenizas volantes de incineradora se caracterizan por su alto contenido en hidróxido de calcio, que les proporciona una elevada alcalinidad, y en cloruros (normalmente 10-20%) que tiene una gran capacidad para complejar a los metales presentes (Wang et al. 2010). Estas propiedades resultan en un incremento del potencial de lixiviación de los metales anfóteros. Por ello, las cenizas volantes suponen un problema medioambiental debido a su elevado contenido en sales (principalmente cloruros y sulfatos) y en metales pesados como el cadmio, plomo y zinc.

Los metales pesados no se pueden eliminar, pero sí se pueden separar y/o estabilizar dentro de otras matrices. La carbonatación acelerada implica 1) la disminución del pH del lixiviado, desde pH altamente alcalinos (aprox. 12-13) hasta pH moderadamente alcalinos (aprox. 7-9), y 2) el cambio de la solubilidad de los metales a causa de la precipitación de carbonatos de metales y formación de oxoaniones, así como la precipitación de hidróxidos tal como se puede apreciar en las curvas de solubilidad mostradas en la Fig. 1. Aunque la carbonatación disminuye la

movilidad de los metales, no afecta a la movilidad del cloruro.

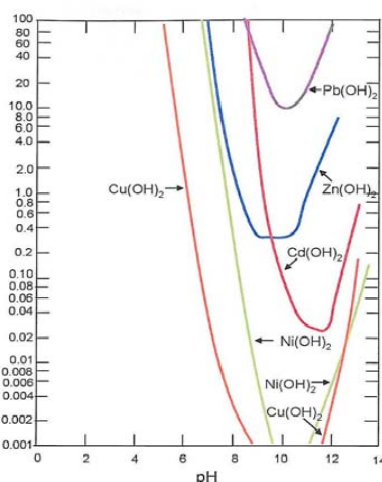


fig 1. Curvas de solubilidad para metales traza más representativos de las cenizas volantes.

Las cenizas volantes se clasifican como residuos especiales, con un índice de peligrosidad medio, considerándose valorizables en el campo de la construcción y siendo el tratamiento óptimo la estabilización/solidificación o bien la disposición en un vertedero de residuos especiales.

En este trabajo se han utilizado cenizas volantes de 3 incineradoras de residuos sólidos urbanos situadas en Catalunya para evaluar (1) la capacidad de lixiviación de metales en los productos carbonatados, (2) la liberación de efluentes ricos en cloro, (3) la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

## TRABAJO EXPERIMENTAL.

### Experimentos de carbonatación acelerada y lixiviación.

Se han realizado un conjunto de ensayos a distinta escala y bajo condiciones de presión de CO<sub>2</sub> variables. Inicialmente,

se ha trabajado en muestras de pequeño formato (5-10 g de ceniza en atmósfera cerrada controlada en una caja de guantes) y con presiones de CO<sub>2</sub> desde 1 bar a 10 bar. En un segundo estadio, se ha utilizado un reactor rotatorio de 5 litros de capacidad. Se ha prestado especial atención al efecto de la humedad sobre la cinética de carbonatación utilizando relaciones agua-residuo variables (A/R=0-1 L/Kg). En algunos casos se ha trabajado con muestras pre-lavadas para evaluar la influencia de los cloruros.

Posteriormente a los experimentos de carbonatación acelerada, se han realizado ensayos de lixiviación tanto en las muestras originales como en las correspondientes carbonatadas.

Al finalizar el ensayo se han filtrado alícuotas a través de un filtro de 0.45 µm, a partir de las cuales se ha determinado el pH, la conductividad, y la composición elemental.

## RESULTADOS.

### Grado de carbonatación y cambios en la mineralogía.

Los resultados obtenidos a pequeña escala en autoclave y a escala mayor en reactor de 5 litros muestran una notable capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las cenizas (Tabla 1).

Muestra	T(h)	pH	gCO <sub>2</sub> /kg CV (reactor 5L)	gCO <sub>2</sub> /kg CV (autoclave)
CV-MA	46	8.2±0.1	67 ± 6	57-77
CV-GI	40	8.0±0.1	85 ± 6	74-93
CV-TA	40	7.7±0.1	78 ± 3	60-80

Tabla 1 Masa de CO<sub>2</sub> capturada para las distintas muestras de ceniza estudiadas en reactores a pequeña escala (autoclave) y a gran escala (reactor 5L). Se indica el tiempo de reacción y el pH final.

**palabras clave:** Carbonatación acelerada, Cenizas volantes, Incineradora, Termogravimetría..

**key words:** Accelerated carbonation, Fly ashes, MSWI, Thermogravimetry.

Las observaciones en difracción de rayos-X y en microscopio electrónico muestran cambios en la paragénesis mineral (Fig. 2), con precipitación de halita y silvita, y formación de carbonatos. La principal transformación mineral tiene lugar por la carbonatación de portlandita e hidroxidocloruro de calcio resultando en vaterita e incremento de la calcita (Tabla 2, para la muestra CV-MA). Además, como fase secundaria se forma yeso.

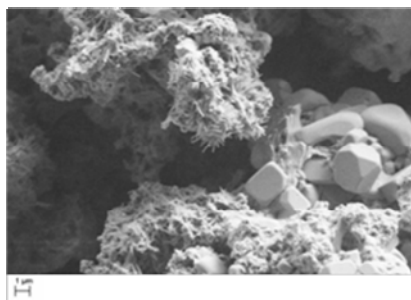
Es remarcable el alcance de la carbonatación en muestras en el reactor de 5 L. A pesar del pequeño tamaño de partícula (de 60-160 µm de promedio), la reacción de carbonatación avanza sin la formación de capas de pasivación que impidan la progresión de la reacción, formando agregados carbonatados en su totalidad en numerosos experimentos (Fig. 3). Esta carbonatación penetrativa es perfectamente visible mediante el uso de tomografía de rayos-X (Fig. 4).

**Estudio termogravimétrico.**

La cuantificación de la variación del contenido en carbonatos se ha realizado mediante la técnica de TGA-MS (termogravimetría acoplada a espectrómetro de masas). Los resultados confirman la completa reacción de la portlandita y el hidroxidocloruro de calcio, así como el mecanismo de reacción de este último. En dicho estudio se ha observado el solapamiento de los picos

Fase mineral	MA-1	MA-1 Carb.
Silvita (KCl)	P	P
Halita (NaCl)	P	P
Hidroxidocloruro de calcio (CaClOH)	P	
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	P	P
Anhidrita (CaSO <sub>4</sub> )	M	M
Portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> )	M	
Periclase (MgO)	T	
Hematites (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	T	T
Vaterita (CaCO <sub>3</sub> )		M
Yeso (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)		M

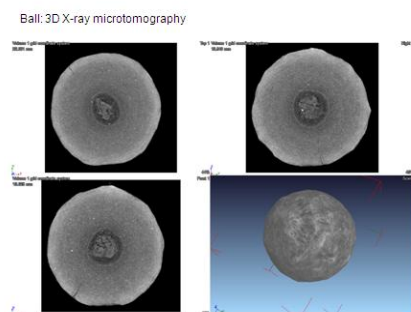
**Tabla 2** Cambios mineralógicos producidos durante la carbonatación acelerada en la muestra CV-MA-1. P= fase principal, M= fase en concentraciones menores, T= fase en concentraciones traza.



**fig 2.** Fotomicrografía de una muestra de ceniza volante después de la carbonatación acelerada. Se observa la presencia de cristales euhedrales de halita y silvita, y fibras de carbonato cálcico. La escala es una micra.



**fig 3.** Agregados de ceniza volante carbonatada después de la reacción con CO<sub>2</sub> en el reactor rotatorio de 5 L.



**fig 4.** Imágenes de distintas secciones de un agregado de ceniza volante carbonatada obtenidas mediante tomografía de RX. Se observa un núcleo inicial parcialmente carbonatado y un crecimiento posterior totalmente carbonatado.

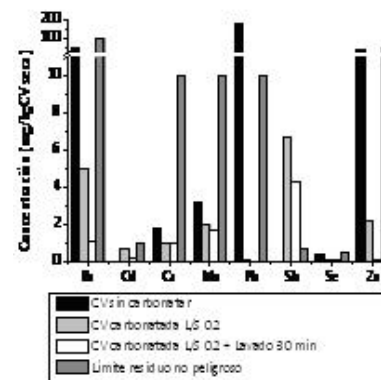
correspondientes a la descomposición de los carbonatos con los sulfatos.

**Cambios en la capacidad de lixiviación de metales.**

Las muestras carbonatadas presentan propiedades de lixiviación modificadas respecto a las correspondientes sin carbonatar. En la mayoría de los casos, se observa un encapsulamiento de los metales.

En concreto, Ba, Pb, Mo, Cr, Se y Zn ven reducida su movilidad mientras que

para Cd y Sb aumenta (Fig. 5). El prelavado aplicado en algunas muestras para eliminar los cloruros no tiene un efecto significativo en la lixiviación de metales. Sin embargo, las muestras prelavadas presentan un grado de carbonatación inferior (un 30% menos) y se genera en su tratamiento un efluente salino rico en Pb y Zn.



**fig 5.** Concentraciones de metales en los lixiviados de las muestras de ceniza sometidas a distintos tratamientos.

**AGRADECIMIENTOS.**

Los autores agradecen el apoyo de Dr. Ion Tiseanu (National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics Plasma Physics and Nuclear Fusion Laboratory de Rumania) en las medidas de tomografía de rayos X.

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del Proyecto CENIT SOST-CO2 (CEN-2008-1027) financiado por el Programa Ingenio 2010 del CDTI, (Ministerio de Ciencia e Innovación),

**REFERENCIAS.**

Wang, L., Jin, Y., Nie, Y. (2010): Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. J. Hazard. Mater., 174(1-3), 334-343.